

Ekv

09/486973

PCT/JP99/03630

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

06.07.99

REC'D 20 AUG 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 7月 7日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第191221号

出願人

Applicant(s):

日本板硝子株式会社

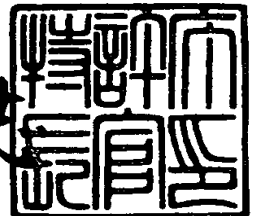
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 7月22日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3051701

【書類名】 特許願

【整理番号】 P98007

【提出日】 平成10年 7月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03B 32/00

【発明の名称】 ソーダ石灰系ガラスの製造方法

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 酒井 千尋

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

【氏名】 年清 義一

【特許出願人】

【識別番号】 000004008

【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

【代表者】 出原 洋三

【代理人】

【識別番号】 100086645

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩佐 義幸

【電話番号】 03-3861-9711

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000435

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特平 10-191221

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9113607

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ソーダ石灰系ガラスの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス原料中に含有されるニッケル (Ni) 系化合物および／または前記ガラス原料の溶融過程で混入するニッケル (Ni) 系化合物中のニッケル (Ni) 成分と、前記ガラス原料中のイオウ (S) 成分とが溶融過程で反応して硫化ニッケル (NiS) が生成されることを、前記ガラス原料中に金属の酸化物、塩化物、硫酸塩または硝酸塩からなる添加物を微量添加することにより抑制することを特徴とするソーダ石灰系ガラスの製造方法。

【請求項 2】

酸化第二鉄 (Fe_2O_3)、セレン (Se)、セリウム (Ce) または他の金属材料が着色成分として含有されたガラス原料中に、金属の酸化物、塩化物、硫酸塩または硝酸塩からなる添加物を添加することにより、前記ガラス原料中に含有されるニッケル (Ni) 系化合物および／または前記ガラス原料の溶融過程で混入するニッケル (Ni) 系化合物中のニッケル (Ni) 成分と、前記ガラス原料中のイオウ (S) 成分とが溶融過程で反応して硫化ニッケル (NiS) が生成されることを抑制することを特徴とするソーダ石灰系ガラスの製造方法。

【請求項 3】

前記金属が、スズ (Sn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、鉛 (Pb)、リチウム (Li)、カリウム (K) またはナトリウム (Na) の群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 または 2 に記載のソーダ石灰系ガラスの製造方法。

【請求項 4】

前記ガラス原料の総重量に占める前記添加物の重量百分率が 0.15% 以下である請求項 1, 2 または 3 に記載のソーダ石灰系ガラスの製造方法。

【請求項 5】

前記ガラス原料中の芒硝 (Na_2SO_4) に対して、硝酸ナトリウム (NaN_3)、硝酸カリウム (KNO_3) または硝酸リチウム (LiNO_3) の置換量

を 50%とする請求項 1～4 のいずれかに記載のソーダ石灰系ガラスの製造方法

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載の製造方法により製造されたソーダ石灰系ガラス。

【請求項 7】

請求項 6 記載のソーダ石灰系ガラスより作られたガラス製品。

【請求項 8】

請求項 6 記載のソーダ石灰系ガラスより作られた強化ガラス板。

【請求項 9】

請求項 6 記載のソーダ石灰系ガラスより作られた建築用強化ガラス板。

【請求項 10】

請求項 6 記載のソーダ石灰系ガラスより作られた自動車用強化ガラス板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ソーダ石灰系ガラスの製造方法に関し、特にガラス原料を熔融する際に硫化ニッケル (NiS) がガラス素地中に生成するのを効果的に抑制し、高品質のガラス製品を得ることが可能なソーダ石灰系ガラスの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から行われているソーダ石灰系ガラスの製造方法では、ガラス原料を熔融窯で 1500℃ 近い高温で溶解する過程で、熔融窯内部に使用されているステンレス中のニッケル (Ni) 成分や、ガラス原料中に不純物として存在する Ni を含む金属粒子 (例えばステンレス粒子) が熔融ガラス中に混入し、 Ni 成分とガラス原料として使用される芒硝 (Na_2SO_4) 中の硫黄成分 (S) とが反応して、熔融成形されたガラス製品中に硫化ニッケル (NiS) が微小な異物として存在することがある。 NiS の異物の存在頻度は、ガラス製品の 10 数 t に 1 個程度と非常に低く、また球状を呈しており、粒径が 0.3 mm 以下と非常に小さ

いため、製造ライン上での検出は非常に難しい。

【0003】

なお、一般的なソーダ石灰系ガラスのガラス組成範囲は以下の通りである。

【0004】

【表1】

成分	濃度（重量％）
SiO_2	71～73
Al_2O_3	1.5～1.8
Fe_2O_3	0.02～0.05
MgO	4.0～4.5
CaO	8.0～10.0
Na_2O	13～14
K_2O	0.5～1.5
SO_3	0.1～0.5

このようなソーダ石灰系ガラスよりなる素板は、加工して建築用ガラスまたは自動車用の強化ガラスとするために、軟化点（600℃付近）まで加熱した後に急冷してガラス板の表面層に圧縮応力を発生させている。

【0005】

強化工程で加熱され常温に戻された強化ガラス中に硫化ニッケル（NiS）が溶融欠点として含まれる場合には、約350℃以上で安定な α 相が不安定な相として存在する。 α 相は常温では安定に存在できないため、時間の経過とともに常温で安定な β 相に相転移する。この相転移に伴ってNiSは体積が膨張する。強化ガラスはガラス板の厚み方向の内部約2/3の部分に引張応力層が存在するため、引張応力層におけるNiSの体積膨張によりクラック（破損）が急速に進展してガラス板の自然破損に至る。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

このような強化ガラスの自然破損を防止するために、強化工程で加熱され常温に戻された強化ガラスを再び焼成炉（ソーク炉）の中に挿入して、再加熱し一定

時間保持することによって、強化ガラス中にNiSが含まれている場合には、NiSを不安定な α 相（約350℃以上で安定な α 相）から約300℃以下で安定な β 相に相転移させて体積膨張を生じさせ、強化ガラスを強制的に破損させることによって、NiSの異物を含む不良品を除去する方法が知られている（これをソーク処理という）。

【0007】

しかしながら、このような熱処理を中心とした工程作業を行うことは、昇温に多くの時間と熱エネルギーを費やすため、製造コストのアップにつながり、また納期短縮や生産性向上の大きな障害となっている。

【0008】

本発明は、上記従来の問題点を解決するためになされたものであり、その目的の1つは、ガラス原料の溶融時に硫化ニッケル（NiS）が生成されるのを効果的に抑制することができるソーダ石灰系ガラスの製造方法を提供することにある。

【0009】

本発明の他の目的は、ガラス原料中に着色成分として微量の酸化第二鉄（ Fe_2O_3 ）、セレン（Se）、セリウム（Ce）、または他の金属材料が含有された場合に、ガラス原料の溶融時にNiSが生成されるのを効果的に抑制することができるソーダ石灰系ガラスの製造方法を提供することにある。

【0010】

本発明のさらに他の目的は、このような製造方法で製造されたソーダ石灰系ガラスを提供することにある。

【0011】

本発明のさらに他の目的は、このようなソーダ石灰系ガラスから作られたガラス製品を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

ソーダ石灰系ガラス中に存在する硫化ニッケル（NiS）の異物は、ガラス原料中に混入したNiを含む金属粒子や溶融窯に使用されているステンレス中のN

i 成分が、ガラス原料として使用される Na_2SO_4 中の硫黄 (S) 成分と高温状態でガラス化反応する過程で生成されるが、予めガラス原料中に、金属の酸化物、塩化物、硫酸塩または硝酸塩からなる添加物を微量添加しておく。これにより、溶融時における Ni と S の反応による NiS の生成を低減または完全消滅させることが可能となる。

【0013】

その理由は、ガラス原料中に、金属酸化物を微量添加した場合は、NiS が他の金属と共融化合物になり分解温度が低下し、また、金属の塩化物、硫酸塩または硝酸塩を微量添加した場合は、酸化作用が促進され硫化物を生成しにくくなり、結果として NiS の生成が抑制されるものと考えられる。

【0014】

本発明の一態様では、ソーダ石灰系ガラスの製造方法において、ガラス原料中に含有されるニッケル (Ni) 系化合物および／または前記ガラス原料の溶融過程で混入するニッケル (Ni) 系化合物中のニッケル (Ni) 成分と、前記ガラス原料中のイオウ (S) 成分とが溶融過程で反応して硫化ニッケル (NiS) が生成されることを、前記ガラス原料中に金属の酸化物、塩化物、硫酸塩または硝酸塩からなる添加物を微量添加することにより抑制することを特徴とする。

【0015】

本発明の他の態様では、ソーダ石灰系ガラスの製造方法において、微量の酸化第二鉄 (Fe_2O_3)、セレン (Se)、セリウム (Ce) または他の金属材料が着色成分として含有されたガラス原料中に、金属の酸化物、塩化物、硫酸塩または硝酸塩からなる添加物を微量添加することにより、前記ガラス原料中に含有されるニッケル (Ni) 系化合物および／または前記ガラス原料の溶融過程で混入するニッケル (Ni) 系化合物中のニッケル (Ni) 成分と、前記ガラス原料中のイオウ (S) 成分とが溶融過程で反応して硫化ニッケル (NiS) が生成されることを抑制することを特徴とする。

【0016】

前記金属は、スズ (Sn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、鉛 (Pb)、リチウム (Li)、カリウム (K) またはナトリウム (Na)

の群から選ばれた少なくとも1種である。この場合、前記ガラス原料の総重量に占める前記添加物の重量百分率は、0.15%以下とすることができる。

【0017】

実使用のフロート式溶融窯でのNiSの異物の存在頻度は、ガラス製品10数tあたり1個程度であり、ガラス製品中のNi成分の含有量も10ppm(0.001重量%)以下と非常に少ない。従って、ガラス原料中に添加させる金属酸化物などの量は、極微量で十分であり、本発明により硫化ニッケル(NiS)の生成の低減または完全消滅に対して十分な効果を得ることが可能である。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態について説明する。

【0019】

(実施例1)

実使用のフロート式溶融窯において、ガラス原料の溶融時にニッケル(Ni)系の金属が硫黄(S)成分と反応して硫化ニッケル(NiS)が生成される場合を想定した再現実験を行った。

【0020】

まず、表2に示す各原料を混合して200gのガラス原料を調整した。次いで、ガラス原料中にNi金属の粉末(粒径 $149\mu\text{m}$)を、ガラス原料の総重量に示す重量百分率(添加割合)が0.07%となるように添加し、Ni金属粉末入りのガラス原料を調整した。

【0021】

【表2】

原 料	使用量(g)
珪砂	92.0
ソーダ灰	26.5
ドロマイト	23.6
石灰石	5.8
芒硝	2.0
カーボン	0.1
カレット	50.0
合計	200.0

【0022】

Ni粉末入りのガラス原料をアルミナ製坩堝（容量250cc）に入れ、このアルミナ製坩堝を600℃で30分間予備加熱した後に、1370℃に保持した電気炉内に挿入して10分間で1400℃まで昇温した。さらに、この温度で2.2時間保持した後に電気炉内から取り出し、キャストしたものを試料ガラス1とした。

【0023】

表3は、試料ガラス1における、Niの添加割合（wt%）、NiSの最大粒径（ μm ）、ガラス重量あたりのNiSの個数（個/g）を示したものである。NiSの個数の測定は、実体顕微鏡を用いて行った。

【0024】

【表3】

	添加割合 (wt%)	最大粒径 (μm)	個数 (個/g)
試料1	0.0700	120	1.13

【0025】

このようにNiSが生成された試料ガラス1のガラス原料と同配合のガラス原料を5セット準備した。

【0026】

1つのセットのガラス原料中に、スズ(Sn)の酸化物である酸化スズ(SnO_2)を添加し、Ni金属粉末と SnO_2 とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料2とした。

【0027】

同様に、1つのセットのガラス原料中に、鉄(Fe)の酸化物である酸化鉄(Fe_2O_3)を添加し、Ni金属粉末と Fe_2O_3 とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料3とした。

【0028】

同様に、1つのセットのガラス原料中に、コバルト(Co)の酸化物である酸化コバルト(CoO)を添加し、Ni金属粉末と CoO とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料4とした。

【0029】

同様に、1つのセットのガラス原料中に、マンガン(Mn)の酸化物である酸化マンガン(MnO)を添加し、Ni金属粉末と MnO とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料5とした。

【0030】

同様に、1つのセットのガラス原料中に、鉛(Pb)の酸化物である酸化鉛(PbO)を添加し、Ni金属粉末と PbO とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料6とした。

【0031】

そして、これら各ガラス原料2～6をアルミナ製坩堝に入れ、このアルミナ製坩堝を電気炉内に挿入して昇温保持した。そして、電気炉内から取り出し、キャストしたものを試料ガラス2～6とした。表4は、各試料ガラスにおける添加物の添加割合(wt%)、NiSの最大粒径(μm)、ガラス重量あたりのNiSの個数(個/g)を示したものである。

【0032】

【表4】

	添加物	添加割合 (wt %)	最大粒径 (μm)	個数 (個/g)
試料 2	SnO_2	0.1500	200	0.52
試料 3	Fe_2O_3	0.1500	120	0.50
試料 4	CoO	0.1500	—	0.00
試料 5	MnO	0.1500	200	0.47
試料 6	PbO	0.1500	200	0.67

【0033】

表4から明らかなように、ガラス原料中に金属酸化物を微量添加することにより、ガラス製品中のNiSの生成の抑制に大きな効果があることがわかる。

【0034】

(実施例2)

NiSが生成された試料ガラス1のガラス原料と同配合のガラス原料を新たに3セット準備した。

【0035】

次いで、1つのセットのガラス原料中に、ナトリウム(Na)の硝酸塩である硝酸ナトリウム(NaNO_3)を、ガラス原料中の芒硝(Na_2SO_4)に対して NaNO_3 の置換量が50%となるように添加し、Ni金属粉末と NaNO_3 とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料7とした。

【0036】

同様にして、1つのセットのガラス原料中に、カリウム(K)の硝酸塩である硝酸カリウム(KNO_3)を、ガラス原料中の芒硝(Na_2SO_4)に対してK

NO_3 の置換量が50%となるように添加し、Ni金属粉末と KNO_3 とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料8とした。

【0037】

同様にして、1つのセットのガラス原料中に、リチウム(Li)の硝酸塩である硝酸リチウム(LiNO_3)を、ガラス原料中の芒硝(Na_2SO_4)に対して LiNO_3 の置換量が50%となるように添加し、Ni金属粉末と LiNO_3 とを含有する含有を調整し、ガラス原料9とした。

【0038】

そして、これら各ガラス原料7～9をアルミナ製坩堝に入れ、このアルミナ製坩堝を電気炉内に挿入して昇温保持した。そして、電気炉内から取り出し、キャストしたものを試料ガラス7～9とした。表5は、各試料ガラスにおける金属の硝酸塩の添加条件、NiSの最大粒径(μm)、ガラス重量あたりのNiSの個数(個/g)を示したものである。

【0039】

【表5】

	添加条件	最大粒径 (μm)	個数 (個/g)
試料7	$\text{NaNO}_3 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$	300	0.25
試料8	$\text{KNO}_3 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$	400	0.39
試料9	$\text{LiNO}_3 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$	300	0.20

【0040】

表5から明らかなように、ガラス原料中に金属の硝酸塩を微量添加することにより、ガラス製品中のNiSの生成の抑制に大きな効果があることがわかる。

【0041】

(実施例3)

NiSが生成された試料ガラス1のガラス原料と同配合のガラス原料を新たに

7セット準備した。

【0042】

1つのセットのガラス原料中に鉄(Fe)の粉末を添加し、Ni金属粉末とFeとを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料10とした。

【0043】

同様にして、1つのセットのガラス原料中にFeの酸化物である酸化鉄(Fe_2O_3)を添加し、Ni金属粉末と Fe_2O_3 とを含有する含有を調整し、ガラス原料11とした。

【0044】

同様にして、1つのセットのガラス原料中にFeの塩化物である塩化鉄の水和物 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加し、Ni金属粉末と $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料12とした。

【0045】

同様にして、1つのセットのガラス原料中にFeの硫酸塩である硫酸鉄の水和物 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を添加し、Ni金属粉末と $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料13とした。

【0046】

同様にして、1つのセットのガラス原料中にFeの硝酸塩である硝酸鉄の水和物 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を、割合(wt%)を変えてそれぞれ添加し、Ni金属粉末と $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ とを含有するガラス原料をそれぞれ調整し、ガラス原料14～16とした。

【0047】

そして、各ガラス原料10～16をアルミナ製坩堝に入れ、このアルミナ製坩堝を電気炉内に挿入して昇温保持した。そして、電気炉内から取り出し、キャストしたものを試料ガラス10～16とした。

【0048】

表6は、各試料ガラスにおける添加物、添加割合(wt%)、NiSの最大粒径(μm)、ガラス重量あたりのNiSの個数(個/g)を示したものである。

【0049】

【表 6】

	添加物	添加割合 (w t %)	最大粒径 (μ m)	個数 (個 / g)
試料 1 0	Fe	0.1500	300	1.70
試料 1 1	Fe ₂ O ₃	0.1500	120	0.50
試料 1 2	FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.1500	300	0.80
試料 1 3	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.1500	120	0.73
試料 1 4	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.1500	50	0.01
試料 1 5	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.1000	500	0.66
試料 1 6	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	0.0750	137	1.03

【0050】

表6から明らかなように、ガラス原料中にFeの酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩を微量添加することにより、ガラス製品中のNiSの生成の抑制に大きな効果があることがわかる。

【0051】

実際のガラス製品においては、ガラス中のNi濃度が表3に示した値よりも遙かに低くなり、前記のとおり10ppm(0.001重量%)以下である。従って、添加させる添加物の重量も少なくなり、実施例の結果から添加量はガラス原料の重量に対して0.01重量%以下でも十分に効果があることがわかる。

【0052】

以上の各実施例は、ガラス組成に微量の着色成分、例えば微量の酸化第二鉄(Fe₂O₃)、セレン(Se)、セリウム(Ce)または他の金属材料が含有されたガラス原料についても適用することができる。

【0053】

【発明の効果】

以上に詳述したように、本発明によればガラス原料に金属の酸化物、塩化物、硫酸塩または硝酸塩からなる添加物を微量添加させているため、熔融ガラス中のニッケル (Ni) 成分と硫黄 (S) 成分が反応して硫化ニッケル (NiS) が生成されるのを抑制することができ、ひいてはガラス製品中の NiS 量を大幅に減少せしめることが可能である。

【0054】

また、ガラス板に対する上記添加物の微量添加は、着色性や粘性または膨張率等のガラスの諸物性値を変化させることはなく、従来通りの品質を保つことが可能であるので、実用上のメリットは非常に大きい。

【0055】

以上を示した結果から、本発明によって NiS をほとんど含まないガラス製品を製造することが可能となり、実用上はガラス原料に対して 0.01 重量%の添加でも硫化ニッケル (NiS) を十分に減少または消滅させることができ、強化ガラスの製造工程においてもソーク処理が不要となるため、製造コストの低減を図ることが可能である。

【0056】

さらに、従来と同様の工程を経てソーダ石灰系ガラスの製造を行うことができるから、従来の製造設備をそのまま使用でき、設備の大幅な変更や増設等を必要とせず、強化ガラスとしての品質向上並びに設備の可動コストの低減をも図ることが可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガラス原料の溶融時に硫化ニッケル (NiS) が生成されるのを効果的に抑制することができるソーダ石灰系ガラスの製造方法を提供する。

【解決手段】 ソーダ石灰系ガラス中に存在する硫化ニッケル (NiS) の異物は、ガラス原料中に混入した Ni を含む金属粒子や溶融窯に使用されているステンレス中の Ni 成分が、ガラス原料として使用される Na_2SO_4 中の硫黄 (S) 成分と高温状態でガラス化反応する過程で生成されるが、予めガラス原料中に、金属の酸化物、塩化物、硫酸塩または硝酸塩からなる添加物を微量添加しておく。これにより、溶融時における Ni と S の反応による NiS の生成を低減または完全消滅させることが可能となる。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004008

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

【氏名又は名称】 日本板硝子株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100086645

【住所又は居所】 東京都千代田区東神田2丁目10番17号 INビ
ル 岩佐特許事務所

【氏名又は名称】 岩佐 義幸

出 願 入 履 歴 情 報

識別番号 [000004008]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
氏 名 日本板硝子株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)